



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 360 268**

51 Int. Cl.:
C08J 11/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08785504 .5**

96 Fecha de presentación : **12.08.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2178956**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.04.2010**

54 Título: **Desvulcanización del caucho.**

30 Prioridad: **14.08.2007 EP 07015940**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
02.06.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
02.06.2011

73 Titular/es: **DSM IP ASSETS B.V.**
Het Overloon 1
6411 TE Heerlen, NL
RUBBER-REGEN LLP

72 Inventor/es: **Dees, Michiel, Jan y**
Hough, Philip, James

74 Agente: **Lehmann Novo, Isabel**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Desvulcanización del caucho.

La presente invención se refiere a un método para desvulcanizar un caucho vulcanizado.

5 Cada año se generan mundialmente muchos millones de toneladas de desechos de caucho vulcanizado procedentes tanto de productos con un período de vida tales como neumáticos como procedentes del desecho de líneas de producción generado por procesadores de caucho. Durante muchos años se han hecho intentos para encontrar formas de reciclar tal desecho en nuevos productos de caucho por razones comerciales, económicas y legislativas, pero, aun-
 10 que algunos métodos muestran promesas técnicas, ninguno ha sido adoptado ampliamente por la industria del caucho. Las excelentes propiedades físicas y químicas de cauchos vulcanizados que se explotan en un amplio intervalo de productos hace extremadamente difícil reciclar estos materiales. La reticulación química de moléculas de caucho adyacentes da como resultado propiedades de termoendurecimiento y una excelente resistencia térmica. Por lo tanto, los cauchos vulcanizados no se pueden fundir y reformar como sería el caso con polímeros termoplásticos. Igualmente, la red tridimensional estable de moléculas de caucho químicamente reticuladas hace que los cauchos vulcanizados sean insolubles en disolventes, permitiendo que sólo tenga lugar el hinchamiento. Una característica adicional del caucho vulcanizado es que el proceso de vulcanización utiliza la mayoría de los sitios químicamente activos a lo largo de las moléculas de caucho, haciendo que la superficie del caucho vulcanizado tenga una baja energía de superficie, conduciendo a una mala adhesión interfacial a una nueva matriz de caucho. Por lo tanto, el mezclamiento de un caucho vulcanizado molido en una matriz de caucho virgen generalmente conduce a productos con una resistencia al desgarro menor que la resistencia al desgarro del caucho virgen. Para resolver este problema, se han desarrollado métodos para la desvulcanización por medios químicos, biológicos o mecánicos, el uso de calor o energía de alta frecuencia, o una combinación de estos métodos. En muchos casos, las técnicas descritas son lentas. Como alternativa, pueden emplear productos químicos tóxicos, o usar niveles elevados de energía, y tienden a ser incapaces de escindir sólo reticulaciones sin reducir el peso molecular del caucho, dando como resultado de este modo también una reducción significativa de las propiedades físicas.

25 Un objeto de esta invención es proporcionar un método para tratar una partícula de caucho vulcanizado de forma que se pueda mezclar y curar con un caucho virgen sin deteriorar significativamente las propiedades físicas de la matriz de caucho virgen.

Según un aspecto de la invención, se proporciona un método para desvulcanizar un caucho vulcanizado, que comprende: hinchar dicho material en un fluido supercrítico mantenido a una presión y temperatura supercríticas, con lo que dicho fluido supercrítico provoca el hinchamiento de dicho material de caucho vulcanizado, y una reducción rápida subsiguiente de la presión del fluido supercrítico, caracterizado porque el tiempo de hinchamiento no es mayor que 50% del tiempo requerido para el hinchamiento en el equilibrio del volumen completo del caucho en dicho fluido supercrítico.

En consecuencia, esta invención proporciona un proceso rápido no peligroso para destruir reticulaciones químicas en una capa superficial del caucho curado, sin dañar los enlaces C-C de las cadenas poliméricas del caucho.

35 Una ventaja adicional de la invención es que proporciona un método rápido para desvulcanizar la capa superficial de partículas de caucho curado que no es peligroso para los operadores del proceso o el entorno, y usa niveles bajos de energía de procesamiento.

40 Sin estar atados por ninguna teoría, se cree que la presente invención se basa en una expansión tridimensional rápida pero controlada del caucho vulcanizado parcialmente hinchado, provocando de ese modo la ruptura preferente de reticulaciones en la superficie de las partículas de caucho.

Preferiblemente, el caucho vulcanizado se procesa en una vasija a presión que contiene dióxido de carbono como fluido supercrítico a una temperatura y presión apropiadas para lograr un parámetro de solubilidad adecuado para hinchar el caucho vulcanizado hasta un estado de equilibrio, según se determina mediante la densidad de reticulación y la distribución de tipos de reticulación, es decir, sulfuros cíclicos, monosulfídico, disulfídico o polisulfídico, pero en su lugar puede usar otros fluidos supercríticos tales como nitrógeno o un refrigerante. Una vez que se han logrado condiciones de hinchamiento parcial, el fluido supercrítico sufre una descompresión rápida pero controlada, provocando la gasificación del fluido supercrítico y la expansión del caucho vulcanizado más allá del nivel de hinchamiento parcial determinado por las fuerzas de constricción de las reticulaciones, haciendo de ese modo que las reticulaciones se rompan. Tobolsky et al., en Polymer Science and Materials; Wiley-Interscience: New York, 1960, da a conocer que, en sistemas de caucho de dieno reticulados, los enlaces azufre-azufre son los enlaces químicos más débiles. La energía del enlace sencillo carbono-carbono en el caucho vulcanizado reticulado con peróxido es 93 kcal/mol, la energía de enlace de un enlace carbono-azufre-carbono en caucho reticulado de monosulfuro es 50-60 kcal/mol, mientras que la energía de enlace de un enlace carbono-azufre-azufre-carbono en un caucho reticulado de disulfuro es 35 kcal/mol, y la energía de enlace de un enlace carbono-(azufre)*n*-carbono en caucho reticulado de polisulfuro es 27 kcal/mol. La invención aprovecha los enlaces carbono-azufre y azufre-azufre más débiles aplicando un esfuerzo tridimensional a una capa superficial de la partícula de caucho que excede el esfuerzo de ruptura de las reticulaciones, a la vez que no excede el esfuerzo de ruptura de los enlaces carbono-carbono a lo largo de la cadena principal de la molécula de caucho.

La selección de la temperatura y presión del fluido supercrítico durante el hinchamiento se hace de manera que los parámetros de solubilidad δ del caucho y del fluido supercrítico sean equivalentes.

El parámetro de solubilidad de un fluido se mide normalmente en términos del parámetro de solubilidad de Hildebrand, que se define según lo siguiente:

$$\delta = [(\Delta H - RT)/V_m]^{1/2}$$

en la que δ es el parámetro de solubilidad de Hildebrand (MPa)^{1/2}

ΔH es el calor de vaporización (KJ mol⁻¹)

R es la constante universal de los gases (KJ mol⁻¹ K⁻¹)

T es la temperatura (Kelvin)

V_m es el volumen molar (dm³ mol⁻¹).

En general, las sustancias que tienen un valor similar del parámetro de solubilidad se mezclan bien. En el caso de un fluido y un polímero que tienen un parámetro de solubilidad similar, el polímero generalmente se disolverá bien en el fluido. Sin embargo, en el caso de un fluido y un polímero en el que el polímero muestra un grado sustancial de reticulación (tal como caucho vulcanizado), el polímero no se disuelve en el fluido. En su lugar, el fluido permea el polímero, provocando hinchamiento.

De este modo, en el caso de un fluido supercrítico (por ejemplo CO₂) que se difunde en un caucho vulcanizado, la selección de las condiciones del proceso controla el grado al cual el fluido supercrítico permea el caucho. De la ecuación anterior, se puede observar que el parámetro de solubilidad del CO₂ supercrítico se puede ajustar modificando la presión o la temperatura del fluido. El incremento de la temperatura disminuirá el parámetro de solubilidad del CO₂ supercrítico. Por el contrario, el incremento de la presión aumentará el parámetro de solubilidad. Por lo tanto, ajustando la temperatura y la presión según la ecuación anterior, el parámetro de solubilidad del fluido supercrítico y el del caucho vulcanizado se pueden emparejar para maximizar el hinchamiento del caucho vulcanizado. Es deseable maximizar el hinchamiento del caucho debido a que esto significa que las reticulaciones que contienen azufre se extienden antes de que se reduzca la presión externa, de forma que, cuando tiene lugar esta caída de presión, se aplica la presión interna máxima a las reticulaciones que contienen azufre, haciendo que las reticulaciones excedan su punto máximo de extensión, dando como resultado su ruptura.

Partiendo de condiciones bajo las cuales el fluido supercrítico muestra un parámetro de solubilidad menor que el caucho vulcanizado, el nivel de hinchamiento en el equilibrio del caucho aumentará a medida que aumenta el parámetro de solubilidad del fluido supercrítico hasta el valor del parámetro de solubilidad del material de caucho. Puesto que el parámetro de solubilidad del fluido supercrítico se aproxima al del caucho vulcanizado, el grado de hinchamiento del caucho vulcanizado se nivelará antes de comenzar a disminuir a medida que el parámetro de solubilidad del fluido supercrítico aumenta más allá del del caucho vulcanizado.

Los parámetros de solubilidad típicos de los cauchos están en el intervalo 14-22 MPa^{1/2}, tendiendo los cauchos vulcanizados polares a tener un valor del parámetro de solubilidad en el extremo superior de esta escala. Para CO₂ supercrítico a una temperatura de alrededor de 305 K (justo por encima del punto crítico), esto corresponde a un intervalo de presión entre alrededor de 10 y 40 MPa. Sin embargo, en la práctica, se observa que el grado de hinchamiento aumenta de forma relativamente rápida con la presión hasta alrededor de 10 MPa.

La aplicación de presiones elevadas incrementa el coste del proceso, y así, en algunas realizaciones, se prefiere que la presión inicial sea menor que la presión requerida para obtener el nivel máximo de hinchamiento en el equilibrio; por ejemplo, el nivel de presión se puede ajustar a o ligeramente por encima del nivel al que la variación de hinchamiento con presión incrementada comienza a nivelarse. El nivel de presión inicial seleccionado dependerá por lo tanto del caucho vulcanizado, pero habitualmente será menor que 40 MPa, tal como menor que 30 MPa, por ejemplo menor que 20 MPa, o menor que 15 MPa, por ejemplo menor que 12 MPa. El nivel de presión inicial debe de estar por encima del nivel supercrítico de fluido, y, así, es preferiblemente mayor que 8 MPa, por ejemplo mayor que 9 MPa, tal como mayor que 10 MPa.

Al igual que la presión, es necesario controlar la temperatura del fluido supercrítico. Puesto que el parámetro de solubilidad disminuye con el aumento de la temperatura, generalmente se prefiere que la temperatura inicial se mantenga en un nivel tan bajo que permitirá que el fluido siga siendo supercrítico, a fin de reducir la presión requerida para lograr un parámetro de solubilidad dado. Sin embargo, en algunas realizaciones, particularmente aquellas en las que se desea que el fluido siga siendo supercrítico tras la etapa de reducción de la presión inicial, la temperatura inicial puede ser mayor.

En el caso de CO₂, la temperatura crítica es 31,1°C, y, así, dependiendo de la realización, la temperatura inicial del CO₂ se mantiene preferiblemente a una temperatura mayor que 32°C, por ejemplo mayor que 40°C, tal como mayor que 50°C, o mayor que 60°C. La temperatura inicial del CO₂ también será habitualmente menor que 140°C, por

ejemplo menor que 120°C, tal como menor que 100°C, o menor que 80°C.

Como se menciona anteriormente, a una temperatura dada, el grado de hinchamiento del caucho vulcanizado aumenta de forma relativamente rápida con la presión hasta un valor de presión dado, y después más lentamente a medida que la presión aumenta más allá de este valor. Esto tiene el efecto ventajoso de que, a presiones relativamente elevadas, el grado de hinchamiento obtenible tras una caída de presión inicial es sólo ligeramente menor que el obtenible a la presión inicial.

Esto permite el uso de una reducción de presión de múltiples etapas, en la que la presión se reduce como se especifica previamente y después el caucho se deja alcanzar el hinchamiento del equilibrio antes de que la presión se reduzca nuevamente. El proceso de hinchamiento tras la reducción de presión inicial tiene lugar mucho más rápidamente cuando el fluido permanece en un estado supercrítico que cuando el fluido pasa a ser subcrítico en la reducción de presión. Esto permite un aumento de la producción de caucho desvulcanizado en una escala de tiempo más corta que la que sería el caso si el fluido necesitase ser represurizado a fin de convertirse en supercrítico y repermeabilizar el caucho.

Ahora se dará una descripción más detallada de la invención con referencia a los dibujos que se acompañan, en los que:

- FIGURA 1 Muestra una representación de moléculas de caucho reticuladas relajadas en condiciones ambientales normales.
- FIGURA 2 Muestra una representación de moléculas de caucho reticuladas en un estado hinchado en fluido supercrítico a una temperatura y presión apropiadas para mantener un estado supercrítico.
- FIGURA 3 Muestra una representación de moléculas de caucho desvulcanizado y reticulaciones rotas después de que una descompresión rápida del fluido supercrítico provoca una separación tridimensional de las moléculas más allá del límite extensible de las reticulaciones, provocando de ese modo que las reticulaciones se rompan.
- FIGURA 4 Muestra una representación del equipo de procesamiento en el cual llevar a cabo las operaciones funcionales de la invención.

Es primordial para la invención que los fluidos supercríticos presenten propiedades fisicoquímicas únicas: tengan baja viscosidad, elevada difusividad, y tengan una elevada conductividad térmica. En las condiciones correctas de temperatura y presión, el parámetro de solubilidad de los fluidos supercríticos se puede controlar para igualar lo más posible el parámetro de solubilidad del caucho vulcanizado, haciendo al fluido supercrítico un disolvente excelente para el caucho vulcanizado, permitiendo la fácil impregnación en la red molecular tridimensional de los cauchos, y provocando que se hinche. Entre varios fluidos supercríticos, el más ventajoso para esta invención es el CO₂, que tiene un punto crítico fácilmente obtenible y que es químicamente inactivo, no tóxico, no inflamable y barato.

La Figura 1 muestra una representación de caucho vulcanizado en un estado relajado que consiste en moléculas de cadena larga (1) mantenidas juntas por cierto enmarañamiento (2) de las cadenas, pero predominantemente por la presencia de reticulaciones químicas (3) entre moléculas adyacentes. Es la combinación de moléculas de cadenas largas muy extensibles y reticulaciones químicas lo que da al caucho sus propiedades elásticas únicas. Sin la influencia de las reticulaciones químicas, los cauchos tendrían naturaleza predominantemente plástica y se disolverían fácilmente por disolventes adecuados para formar disoluciones que fluyen libremente. En la presente invención, el caucho se obtendría preferiblemente de desecho del proceso de vulcanizado generado a partir de la industria del procesamiento del caucho o a partir de productos de caucho vulcanizado con período de duración de su vida. También dentro de la presente invención, el caucho vulcanizado sufriría preferiblemente un proceso de molienda antes del proceso descrito aquí según la invención para formar un particulado del caucho vulcanizado. El tamaño y forma del particulado no son críticos para el resultado del proceso de la invención, aunque se verá afectada su eficiencia. Partículas más pequeñas ofrecen una relación mejorada de área superficial a volumen para la eficacia y eficiencia de la invención. Típicamente, el tamaño de las partículas del particulado de caucho vulcanizado puede ser de 10 mm de diámetro reduciéndose hasta 0,038 mm (malla ASTM nº 400), pero preferiblemente estaría en el intervalo de 1,00 mm (malla 18) a 0,15 mm (malla 100), y más preferiblemente en el intervalo de 0,425 mm (malla 40) a 0,18 mm (malla 80), lo que ofrece un balance de relación útil de área superficial a volumen y un coste de molienda razonable.

El caucho vulcanizado, preferiblemente en forma de partículas, como se describe, se coloca en una vasija a presión controlable por temperatura, tal como un autoclave. El dióxido de carbono en forma gaseosa o líquida, pero preferiblemente en forma líquida, se bombea a la vasija a presión a o por encima de su presión crítica de 7,4 MPa. Entonces, la temperatura del interior de la vasija a presión se incrementa hasta o por encima de la temperatura supercrítica del dióxido de carbono, que es igual o mayor que 31,1°C, de forma que el dióxido de carbono se convierte en un fluido supercrítico y llena la cámara del autoclave. A las condiciones supercríticas, la densidad del dióxido de carbono como fluido supercrítico es 0,469 g/cm³. La densidad del fluido supercrítico, su difusividad en materiales poliméricos y su parámetro de solubilidad, sin embargo, depende enormemente de cambios tanto de temperatura como de presión por encima de los puntos críticos. Esto se ha descrito por M. Kojima, M. Tosaka, E. Funami, K. Nitta, M. Ohshima, S. Kohjiya, en "Phase Behaviour of Crosslinked Polyisoprene Rubber and Supercritical Carbon Dioxide", permitiendo a alguien

entrenado en la técnica seleccionar un conjunto óptimo de condiciones para alcanzar el parámetro de solubilidad del caucho vulcanizado a procesar, permitiendo de ese modo condiciones para el avance rápido hasta el hinchamiento en el equilibrio. La Figura 2 representa el caucho vulcanizado en la superficie de una partícula de caucho en condiciones próximas al hinchamiento en el equilibrio en un fluido supercrítico (4). Las moléculas (1) de caucho se separan por la difusión del fluido supercrítico (5), pero son inhibidas de la separación posterior por la red tridimensional de reticulaciones químicas (3). A medida que la restricción influye sobre las moléculas de caucho, las reticulaciones estarán bajo su esfuerzo máximo cuando el caucho esté en el hinchamiento en el equilibrio.

Una realización principal de esta invención permite solamente el hinchamiento cerca del equilibrio de la superficie externa del particulado de caucho vulcanizado. Puesto que el fluido supercrítico migrará a través de la superficie externa hacia el centro de cada partícula de caucho vulcanizado, la superficie externa de cada partícula de caucho vulcanizado alcanzará un estado de hinchamiento cerca del equilibrio antes de que se logre tal estado en el centro de la partícula de caucho. El procesamiento subsiguiente descrito aquí dentro del alcance de la invención logrará de ese modo la desvulcanización de la costra externa de cada partícula de caucho, permitiendo la retención de las propiedades físicas originales del caucho en el núcleo de cada partícula de caucho. La inclusión posterior de caucho en partículas tratado como un aditivo a una nueva mezcla de caucho permitirá la reticulación química entre la superficie externa desvulcanizada del caucho y la nueva matriz de caucho.

La profundidad superficial de la desvulcanización variará dependiendo de la geometría de la partícula, pero típicamente implicará una desvulcanización significativa (es decir, ruptura de más del 10%, por ejemplo más del 30%, o más del 50% de los enlaces que contienen azufre en una región) hasta una profundidad menor que 20% del diámetro más grande de la partícula, por ejemplo menor que 10%, tal como menor que 5%.

Una realización adicional de esta invención aprovecha las excelentes propiedades de disolvente y de disipación de los fluidos supercríticos para actuar como portador para aditivos activos tales como agentes desvulcanizantes químicos. Un agente desvulcanizante se selecciona preferiblemente de fenilhidrazina-cloruro de hierro, trifenilfosfina, tioles y disulfuros. El uso de tales aditivos ayuda a los procesos de desvulcanización a través de la escisión química de una proporción de reticulaciones de azufre antes de la escisión física a través de la realización preferida de esta invención.

Una ventaja adicional de esta invención se basa nuevamente en las excelentes propiedades de disolvente y de disipación de los fluidos supercríticos. Por lo tanto, los fluidos supercríticos extraerán materiales de peso molecular bajo encontrados habitualmente en compuestos de caucho vulcanizado típicos, siendo ejemplos de los cuales monómeros, aceites, ceras y jabones que, individualmente o en combinación, migran a la superficie de caucho vulcanizado y actúan para formar un contaminante superficial que reduce o destruye los enlaces tanto físicos como químicos en la interfaz de caucho/adhesivo. Tal extracción de contaminantes de peso molecular bajo encontrados en el caucho vulcanizado servirá por sí misma para mejorar la compatibilidad del caucho vulcanizado en una nueva matriz de mezcla de caucho, mejorando la humectabilidad de la interfaz, conduciendo a una mayor intimidad de contacto de la superficie.

Una vez que se ha logrado un hinchamiento de la superficie eligiendo un tiempo de hinchamiento que no es mayor que 50% del tiempo requerido para el hinchamiento en el equilibrio del volumen completo, se deja caer rápidamente la presión interna de la vasija a presión. El fluido supercrítico alrededor del caucho vulcanizado volverá a un estado gaseoso (5), provocando una repentina diferencia de presión entre la presión de la cámara del autoclave y la presión interna en la superficie de la partícula de caucho vulcanizado, debido a que el fluido supercrítico está parcialmente atrapado en las moléculas de caucho. En un intento por lograr un equilibrio de presión, el fluido supercrítico entre las moléculas de caucho se expandirá rápidamente (6), forzando la separación de las moléculas de caucho (1) más allá de la capacidad de retención de las reticulaciones, provocando que las reticulaciones se rompan (7).

Deeb, Victor M y Rouse, Michael W, en la patente U.S. 6680110, describen un método para la reducción de tamaño de materiales en partículas, incluyendo cauchos, permitiendo una rápida caída de presión hasta la presión atmosférica después de hinchar dichos materiales en un fluido supercrítico hasta las condiciones de equilibrio. La Figura 3 muestra que, en estas condiciones, la cantidad de materiales extraíbles es apenas mayor que la cantidad de materiales extraíbles presentes en el material original.

Una reducción repentina de la presión que se aplica tras el hinchamiento en el equilibrio provoca una descompresión explosiva con ruptura de las moléculas de caucho de cadena larga, rasgando así la partícula de caucho, como se usa exitosamente por Deeb et al.

Una reducción de la presión después del hinchamiento durante un período que no es mayor que el 50% del tiempo requerido para el hinchamiento en el equilibrio del volumen completo de la partícula provoca sólo la desvulcanización en la superficie de la partícula vulcanizada. Preferiblemente, dicho período no es mayor que 40%, más preferiblemente no mayor que 30% del tiempo requerido para el hinchamiento en el equilibrio del volumen completo.

Preferiblemente, la descompresión rápida de la partícula de caucho vulcanizado parcialmente hinchada se controla a fin de maximizar la ruptura de los enlaces que contienen azufre a la vez que se evita el daño estructural macroscópico al caucho (es decir, como resultaría de la descompresión explosiva), los valores de presión inicial y final absolutos son menos importantes que la diferencia de presión absoluta de la etapa de descompresión.

La estructura del caucho vulcanizado se puede considerar que es un sistema de moléculas de caucho enmarañadas, en el que las moléculas están reticuladas mediante grupos que contienen azufre, formando efectivamente un volumen libre en el cual puede penetrar el fluido supercrítico.

5 Tras una reducción de la presión externa, la presión interna de una partícula de caucho vulcanizado se puede liberar de diferentes maneras:

- (i) difusión del fluido desde la partícula de caucho,
- (ii) reorganización de las cadenas poliméricas del caucho para permitir que el fluido abandone más rápidamente el volumen libre;
- 10 (iii) romper los enlaces que contienen azufre para permitir que el volumen libre se expanda, reduciendo así la presión interna de la partícula;
- (iv) daño macroscópico a la estructura de caucho formando poros que permitan que escape la presión.

15 Como se vio previamente, las energías de enlace de las reticulaciones que contienen azufre son más pequeñas que las de los enlaces carbono-carbono poliméricos ($27\text{-}60\text{ Kcal mol}^{-1}$ frente a 93 Kcal mol^{-1}). Por lo tanto, el grado al cual se rompen los diferentes enlaces depende en parte de la diferencia de presión inicial entre el interior de la partícula de caucho vulcanizado y el sistema externo.

Durante la carga inicial del caucho vulcanizado con el fluido supercrítico, el hinchamiento en el equilibrio se logra cuando la expansión del volumen libre en el caucho está igualmente restringida por las reticulaciones que contienen azufre.

20 Tras la etapa de despresurización, si la diferencia de presión es suficientemente baja, la fortaleza de las reticulaciones será suficiente para retener la conectividad interna del caucho y el fluido se difundirá fuera de la partícula, con quizás cierto reordenamiento de las partículas poliméricas para permitir un equilibrio más rápido.

Parece que se requiere una caída de presión mínima de al menos 5% para romper los enlaces más débiles que restringen la expansión del volumen libre en la capa externa (enlaces de polisulfuro). Si la caída de presión es menor que este valor mínimo, el fluido simplemente difundirá fuera de la partícula de caucho sin cambiar su estructura.

25 A fin de incrementar la proporción de reticulaciones que contienen azufre rotas, se puede incrementar la caída de presión. Puesto que el tamaño de la caída de presión aumenta adicionalmente, la diferencia de presión resultante será suficiente para comenzar a romper las reticulaciones que contienen azufre más fuertes, tales como el enlace de disulfuro C-S-S-C y después el enlace de monosulfuro C-S-C. En esta etapa, el rendimiento todavía estará aumentando a medida que aumenta la caída de presión. Sin embargo, dependiendo del nivel de hinchamiento superficial, la caída de presión será suficientemente grande de manera que, a fin de equilibrar la presión interna y externa, el caucho desvulcanizado comenzará a sufrir daño macroscópico. En esta etapa, el rendimiento comenzará a disminuir debido a que el fluido crea poros microscópicos en la partícula de la que puede escapar, aliviando de ese modo la presión sobre las reticulaciones. Como se menciona anteriormente, la caída de presión tiene lugar en una escala de tiempo que es rápida en comparación con la velocidad de difusión del fluido supercrítico desde la partícula, a fin de minimizar la pérdida de presión interna por difusión.

35 La velocidad de caída de presión a esta velocidad más grande sería virtualmente instantánea y estaría gobernada por el diseño del proceso, pero se puede regular y controlar ventajosamente como una función del tiempo.

40 Como se menciona anteriormente, tras una etapa de despresurización, los enlaces que contienen azufre en la región del volumen libre más próxima a la superficie de la partícula de caucho se rompen, permitiendo que esta región de volumen libre se expanda hasta que la presión en la región se reduce hasta un nivel que ya no es suficiente para romper los enlaces de polisulfuro más débiles que restringen adicionalmente la expansión del volumen libre en esta región. Es posible incrementar el número de enlaces rotos incrementando el tamaño de la caída de presión. Sin embargo, esto dará como resultado eventualmente una disminución del rendimiento debido a que tiene lugar un daño macroscópico a la estructura del caucho.

45 Sin embargo, controlando la velocidad a la que se reduce la presión externa, es posible mantener una diferencia de presión entre el sistema externo y un volumen libre en la partícula que sea suficientemente elevada para permitir que enlaces adicionales que contienen azufre se rompan una vez que la expansión inicial de la región externa del volumen libre ha tenido lugar, mientras se minimiza cualquier daño a la estructura del caucho.

50 Puesto que la gravedad de la descompresión experimentada por la partícula se reduce reduciendo la velocidad a la que cae la presión, se puede usar típicamente una diferencia más grande de presión para realizaciones en las que la reducción de presión desde su valor inicial hasta su valor final tiene lugar a lo largo de una escala de tiempo más prolongada.

La caída de presión es típicamente mayor que 2 bares, por ejemplo mayor que 0,5 MPa, tal como mayor que

1 MPa, o mayor que 1,5 MPa. La caída de presión también sería típicamente menor que 30 MPa, tal como menor que 20 MPa, o menor que 10 MPa. La caída de presión también puede ser menor que 5 MPa, tal como menor que 3 MPa, por ejemplo menor que 2,5 MPa.

5 En realizaciones en las que la caída de presión tiene lugar a lo largo de una escala de tiempo más corta, por ejemplo menor de 5 segundos, la caída de presión se selecciona generalmente para que esté en torno al extremo inferior de este intervalo. En general, esta caída de presión es menor que 10 MPa, tal como menor que 5 MPa, por ejemplo menor que 3 MPa, o menor que 2,5 MPa. La caída de presión también es generalmente mayor que 0,2 MPa, por ejemplo mayor que 0,5 MPa, tal como mayor que 1,0 MPa, o mayor que 1,5 MPa.

10 En general, la caída de presión tendría lugar a lo largo de una escala de tiempo mayor de 0,5 segundos, por ejemplo mayor de 1 segundo, tal como mayor de 2 segundos. La caída de presión también tendría lugar típicamente a lo largo de una escala de tiempo menor de 60 segundos, por ejemplo menor de 30 segundos, tal como menor de 15 segundos o menor de 5 segundos.

15 En realizaciones en las que la caída de presión tiene lugar a lo largo de una escala de tiempo menor de 60 segundos, la caída de presión puede tener lugar a lo largo de una escala de tiempo mayor de 5 segundos, por ejemplo mayor de 15 segundos, tal como mayor de 30 segundos.

En realizaciones en las que la caída de presión tiene lugar a lo largo de una escala de tiempo menor de 30 segundos, la caída de presión puede tener lugar a lo largo de una escala de tiempo mayor de 5 segundos, por ejemplo mayor de 15 segundos.

20 En realizaciones en las que la caída de presión tiene lugar a lo largo de una escala de tiempo menor de 15 segundos, la caída de presión puede tener lugar a lo largo de una escala de tiempo mayor de 5 segundos.

En realizaciones en las que la caída de presión tiene lugar a lo largo de una escala de tiempo menor de 5 segundos (por ejemplo menor de 4 segundos o menor de 2 segundos), la caída de presión puede tener lugar a lo largo de una escala de tiempo mayor de 0,5 segundos, por ejemplo mayor de 1 segundo.

25 En la mayoría de las realizaciones, el tiempo tomado para que la presión caiga desde su valor inicial hasta su valor final sería menor de $1/10^{\circ}$ del tiempo requerido para que la presión se equilibre mediante difusión, por ejemplo menor de $1/50^{\circ}$, tal como menor de $1/100^{\circ}$ o menor de $1/500^{\circ}$.

Por lo tanto, es posible optimizar los rendimientos seleccionando el tamaño y velocidad de la caída de presión. Sin embargo, en el rendimiento más elevado, es probable que se lleve a cabo algún daño a la estructura del caucho.

30 En una realización adicional de la invención, el rendimiento de caucho desvulcanizado se puede mejorar empleando un proceso de múltiples etapas en el que se emplea más de una caída de presión a la velocidad preferida. Este proceso de múltiples etapas comprende aplicar una caída de presión y velocidad controladas como en el proceso de una sola etapa, y después aplicar una caída de presión y velocidad controladas adicional. Este proceso se puede repetir según se requiera.

35 De este modo, se pueden romper enlaces adicionales de reticulación que contienen azufre, a la vez que se minimiza el daño a la estructura del caucho, incrementando así el rendimiento de caucho desvulcanizado.

40 Se prefiere que después de cada caída de presión, se logre el hinchamiento superficial antes de que se aplique la siguiente caída de presión. Esto reduce la caída de presión requerida para romper los enlaces que contienen azufre debido a que minimiza la expansión del volumen libre requerido para poner tensión sobre los enlaces reticulados. Por esta razón, se prefiere además que el intervalo de presión global se seleccione de forma que el parámetro de solubilidad del fluido supercrítico siga estando tan próximo como sea posible al del caucho vulcanizado. Esto permite que se maximice durante cada etapa el hinchamiento del caucho en la superficie de la partícula. Si el parámetro de solubilidad del caucho es demasiado elevado para ser logrado convenientemente sin el uso de presión excesivamente alta, la presión inicial del proceso de múltiples etapas se debe de seleccionar de forma que, tras la caída de presión inicial, el parámetro de solubilidad del fluido supercrítico esté dentro de $2 \text{ MPa}^{1/2}$ del parámetro de solubilidad inicial, preferiblemente dentro de $1 \text{ MPa}^{1/2}$, más preferiblemente dentro de $0,5 \text{ MPa}^{1/2}$.

45 También se prefiere que el fluido siga siendo supercrítico durante el proceso de múltiples etapas, para permitir equilibrios más rápidos entre las etapas.

50 Cuanto mayor es el número de etapas de caída de presión, mayor es el rendimiento de caucho desvulcanizado. Sin embargo, el rendimiento adicional sucesivo disminuye con cada etapa. Además, el tiempo del proceso aumenta a medida que aumenta el número de etapas de despresurización. El número típico de caídas de presión en el proceso de múltiples etapas habitualmente será por lo tanto menor que 10, por ejemplo menor que 5, tal como 2-4.

El tamaño y velocidad de cada caída de presión se seleccionan para minimizar el daño al caucho, a la vez que son suficientemente grandes para provocar la ruptura de las reticulaciones que contienen azufre.

En realizaciones en las que la caída de presión tiene lugar de forma relativamente rápida (por ejemplo a lo largo de una escala de tiempo de menos de 5 segundos), la caída de presión será típicamente mayor que 0,2 MPa, por ejemplo mayor que 0,5 MPa, tal como mayor que 1,0 MPa. La caída de presión también será habitualmente menor que 3,0 MPa, por ejemplo menor que 2,5 MPa, tal como menor que 2,0 MPa, o menor que 1,5 MPa.

5 En realizaciones en las que la caída de presión tiene lugar de forma relativamente lenta (por ejemplo, a lo largo de una escala de tiempo de 5 a 60 segundos), la caída de presión será típicamente mayor que 1,0 MPa, por ejemplo mayor que 1,5 MPa, tal como mayor que 2,0 MPa o mayor que 2,5 MPa. La caída de presión también será habitualmente menor que 30 MPa, tal como menor que 20 MPa o menor que 10 MPa. La caída de presión también puede ser menor que 5 MPa.

10 Además, como se describe previamente, la temperatura inicial del fluido se debería de seleccionar de forma que, en realizaciones en las que se requiere que el fluido siga siendo supercrítico, cualquier reducción de temperatura asociada con la caída de presión debería de ser suficientemente pequeña para permitir que el fluido siga siendo supercrítico.

15 Tras el proceso de desvulcanización de la invención, el producto se puede emplear en aplicaciones del caucho generales, o, como alternativa, se puede procesar adicionalmente, por ejemplo mediante extracción con disolventes, a fin de separar el material desvulcanizado del material vulcanizado que queda en el material de caucho.

20 La extracción con disolventes se puede llevar a cabo usando cualquier disolvente que elimine selectivamente el caucho desvulcanizado del material de caucho. El disolvente presenta preferiblemente un parámetro de solubilidad en el intervalo de 15 a 18 MPa^{1/2} para cauchos no polares, y puede ser por ejemplo tolueno, y un intervalo de 18 a 24 MPa^{1/2} para polímeros polares, y puede ser por ejemplo metiletilcetona.

El caucho desvulcanizado de la invención comprende un número de propiedades ventajosas.

Por ejemplo, se pueden obtener niveles de adición superiores del caucho desvulcanizado como aditivo a un nuevo compuesto de caucho, en comparación con el caucho no desvulcanizado, a la vez que se retienen propiedades de procesamiento y propiedades físicas vulcanizadas superiores.

25 El proceso de la invención aumenta el nivel de material extraíble con disolventes dentro del caucho desvulcanizado, cuando se compara con el caucho no desvulcanizado. El material extraíble con disolventes, que tiene viscoelasticidad y pegajosidad, contribuye a una incorporación más fácil del caucho desvulcanizado en una nueva mezcla de caucho, permitiendo de ese modo mayores niveles de adición a una nueva mezcla de caucho, cuando se compara con el caucho no desvulcanizado.

30 Además, el caucho desvulcanizado muestra una mayor actividad química con respecto a radicales libres, cuando se compara con el caucho vulcanizado, permitiendo así la reticulación química en una nueva matriz de caucho. Esto da propiedades físicas vulcanizadas mejoradas al compuesto cuando se compara con el uso de niveles de adición equivalentes de caucho vulcanizado.

35 Una ventaja adicional de la presente invención se puede obtener cuando un caucho saturado desvulcanizado se mezcla en un caucho insaturado como NR, SRB, BR, o una mezcla de estos.

40 En esta descripción, un caucho saturado se entiende que es un caucho con una cadena principal saturada. Los ejemplos de cauchos saturados son copolímeros de etileno- α -olefina, que comprenden uno o más polienos no conjugados. Los ejemplos de α -olefinas son, por ejemplo, α -olefinas con 3-10 átomos de carbono, como propileno, butileno, hexeno, octeno, etc. Preferiblemente, se usa propileno (EPDM). Los ejemplos de polieno no conjugado son 5-etiliden-2-norborneno, 5-vinil-2-norborneno, dicitlopentadieno, 1,4-hexadieno, o sus mezclas.

45 La mala resistencia a radiación UV y a ozono es un problema bien conocido de los cauchos no saturados. Se ha descrito, por ejemplo, por Kannika Sahakaro, et al. en Journal of Applied Polymer Science, Vol. 103, 2555-2563 (2007). Kannika Sahakaro, et al. describe que EPDM incorporado en mezclas de caucho natural/caucho de butadieno (NR/BR) mejora la resistencia de ozono. Las propiedades mecánicas inferiores de las mezclas de NR/BR/EPDM generalmente obtenidas mediante mezclado directo convencional se resuelven utilizando una técnica de procesamiento reactivo.

50 Una alternativa para esta técnica de procesamiento reactivo problemática se da mediante la presente invención usando el caucho saturado desvulcanizado como componente de una nueva mezcla de caucho, que comprende además un polímero base, un sistema activador, un sistema acelerador y un agente reticulador, y opcionalmente cargas estructurales y no estructurales, aceites de procesamiento, auxiliares del proceso, y o un sistema protector.

Preferiblemente, el caucho saturado desvulcanizado en tal nueva mezcla de caucho es EPDM, debido a su excelente resistencia a la radiación UV y al ozono. EPDM es particularmente ventajoso en una nueva mezcla de caucho, en la que el polímero base es SBR, BR, NR o una mezcla de estos.

La Figura 4 muestra los componentes básicos del proceso necesarios para llevar a cabo la desvulcanización

por descompresión como se describe en el proceso de la presente invención. La vasija presurizada (8) preferiblemente sería capaz de operar entre temperaturas de 20°C y 175°C mientras mantiene un control de temperatura de $\pm 1^\circ\text{C}$, y preferiblemente capaz de soportar presiones de funcionamiento internas de 0 MPa a 20 MPa. El caucho vulcanizado, preferiblemente en forma de partículas, y que tiene preferiblemente un tamaño de partículas de 0,425 mm a 0,18 mm a lo largo de su dimensión más grande, se carga en la vasija a presión y se cierra herméticamente. El volumen de caucho vulcanizado cargado en la vasija a presión debe de ser suficientemente pequeño para permitir que el caucho vulcanizado alcance el hinchamiento en el equilibrio, y para permitir la expansión adicional debido a la descompresión rápida subsiguiente. El nivel de hinchamiento lográble por un caucho vulcanizado variará considerablemente, dependiendo de los componentes usados en la formulación del caucho. El tipo de polímero base, diferentes materiales de carga y carga, y el tipo y densidad de reticulaciones afectarán todos al comportamiento de hinchamiento del caucho vulcanizado en un disolvente. Por lo tanto, serán necesarios ensayos para establecer el nivel de hinchamiento lográble por cualquier tipo dado, lote, grado o calidad de caucho vulcanizado. Sin embargo, es normal que el volumen inicial de caucho vulcanizado en un lote de procesamiento será menor que 20% del volumen interno de la vasija a presión.

La vasija a presión (8) estaría servida por una tubería de entrada (9) y una válvula de no retorno (10) adecuada para el suministro de gases y fluidos, a través de la cual se bombea un gas o un líquido, siendo preferiblemente un líquido, y siendo además preferiblemente dióxido de carbono líquido, desde una vasija de almacenamiento (11) mediante una bomba de alta presión (12) adecuada a la vasija a presión hasta o más allá de la presión supercrítica del gas o líquido que, para el dióxido de carbono, es una presión de 7,4 MPa. Una vez que se logra la presión supercrítica, los calentadores en la vasija a presión aumentan la temperatura del gas líquido hasta o más allá de la temperatura supercrítica que, para el dióxido de carbono, es 31,1°C, provocando que el gas líquido cambie a un fluido supercrítico. El fluido supercrítico llenará completamente la vasija a presión y entrará en contacto íntimo con el caucho vulcanizado. La presión dentro de la vasija a presión se aumentará entonces según sea necesario por un operador experto en la técnica, para lograr el comportamiento de solubilidad óptima para el caucho vulcanizado que se procesa. La presión y la temperatura se mantienen para conservar las condiciones óptimas durante un período suficiente para lograr el hinchamiento en el equilibrio.

Una vez que el caucho vulcanizado ha alcanzado un estado de hinchamiento en el equilibrio, se abre una válvula (13) de liberación rápida que permite el escape rápido del fluido supercrítico a presión, y una caída repentina consiguiente en la presión interna de la vasija a presión. El control de la caída de presión se logra no purgando a la atmósfera, sino más bien purgando a un receptor (14) de volumen interno ajustable (15), que tiene el efecto de aumentar repentinamente el volumen interno de la vasija a presión. Es un aspecto de la presente invención que el receptor tenga un volumen interno ajustable, determinado por el uso de receptores de diferentes tamaños, o preferiblemente por el uso de una plancha interna sellada ajustable. El volumen del receptor dicta el nivel de caída de presión en la vasija a presión, y por lo tanto el grado de la expansión tridimensional del caucho procesado. Cuanto mayor es el volumen interno del receptor, mayor será la caída de presión y el grado de la expansión tridimensional experimentada por el caucho procesado.

Un aspecto adicional de la presente invención es que una vez que se ha logrado la rápida caída de presión, una caída de presión lenta adicional se controla abriendo una válvula de salida de sangrado (16) en el receptor, permitiendo una caída de presión controlada de gas a la atmósfera, o preferiblemente a través de un refrigerador (17) para convertir nuevamente el gas en un líquido para bombearlo nuevamente (18) a la vasija de almacenamiento (11), permitiendo el reciclado en bucle cerrado del gas de procesamiento. La velocidad de la caída de presión lenta se debe de controlar para permitir la liberación de fluido supercrítico desde el interior de caucho procesado sin provocar daño físico al caucho procesado, y debe de ser preferiblemente equivalente a la velocidad de difusión del fluido supercrítico desde el caucho procesado a medida que se convierte en gas.

Cuando la presión dentro de la vasija a presión se reduce hasta una presión igual a la presión atmosférica, la vasija a presión se puede abrir, y se puede retirar el caucho procesado, ahora en un estado predominantemente desvulcanizado.

El caucho desvulcanizado que resulta del proceso descrito en las realizaciones de esta invención se puede procesar por alguien experto en la técnica usando tecnologías de mezclamiento, conformado y curado del caucho convencionales, como se encuentran habitualmente en la industria del procesamiento del caucho, incluyendo técnicas de formulación, mezclamiento, molienda, calandrado, extrusión, moldeado por compresión, moldeado por transferencia, moldeado por inyección, fabricación y curado sin presión. La reutilización del caucho completamente desvulcanizado se puede lograr mezclando el caucho desvulcanizado con un sistema de curado que consiste en activadores, aceleradores y un agente de reticulación tal como azufre, seleccionado por alguien experto en la técnica para lograr características de procesamiento y de curado deseadas. También se pueden añadir otros ingredientes, tales como cargas, aceites de procesamiento, plastificantes, y sistemas protectores diversos, según se requiera, para lograr propiedades físicas y de procesamiento deseadas. Un uso adicional del caucho desvulcanizado es como aditivo en una nueva mezcla de caucho, que actúa como un sustituto parcial de los ingredientes vírgenes formadores de compuestos, incluyendo polímero, carga reforzante y carga no reforzante. El uso de caucho desvulcanizado se puede lograr de esta manera mezclando el caucho desvulcanizado como una proporción de la mezcla completa con ingredientes convencionales tales como polímero, cargas reforzantes y no reforzantes, aceites del proceso, auxiliares del proceso, sistemas protectores diversos y un agente de curado que consiste en activadores, aceleradores y un agente de reticulación tal como azufre, selecciona-

do por alguien experto en la técnica para lograr características de procesamiento y de curado deseadas.

La preparación del compuesto se puede llevar a cabo en una mezcladora convencional, por ejemplo en una mezcladora interna que tiene rotores tangenciales o elementos de mezclado engranados. Se pueden usar otros tipos de mezcladora interna u otra mezcladora; es una característica de la presente tecnología que generalmente no se requiera equipo especial. Igualmente, la secuencia de adición de los ingredientes del compuesto puede ser generalmente convencional.

El factor de llenado y los tiempos de adición se pueden establecer en línea con la pericia convencional para adecuarse a la máquina en la que se mezcla el compuesto. La temperatura de vaciado se debería de controlar para mantener la seguridad de la prevulcanización, por ejemplo hasta por debajo de 110°C. La temperatura en la mezcla durante el mezclado (que surge principalmente de fuerzas de cizallamiento) está típicamente entre 100°C y 150°C. El tiempo de mezclado está típicamente entre 1 y 8 minutos.

Una vez mezclado, el compuesto que contiene el desecho de caucho dispersado forma un lote procesable coherente, que se puede descargar desde la mezcladora en un aparato de procesamiento adecuado tal como un molino abierto de dos rodillos. En línea con la práctica convencional, se puede lograr la dispersión adicional de los componentes cortando y mezclando el lote mezclado en el molino de dos rodillos.

Desde un molino de dos rodillos, el lote mezclado se puede hacer pasar como una lámina coherente continua que es capaz de soportar su propio peso. Esta se puede procesar entonces de manera convencional, por ejemplo haciéndola pasar a través de una inmersión contra la pegajosidad, y dejándola enfriar antes de la retirada del proceso y la conformación subsiguiente, por ejemplo mediante moldeo por compresión. Típicamente, esto puede implicar el procesamiento en una lámina de grosor y anchura predeterminados usando una calandria. Esto da las dimensiones exactas necesarias para el moldeo subsiguiente en una prensa de compresión, ya sea mediante alimentación continua de la lámina calandrada o mediante el uso de blancos de moldeo cortados de la lámina calandrada. El moldeo típico se lleva a cabo a una temperatura entre 130°C y 180°C usando una fuerza de cierre suficiente para formar completamente el producto moldeado deseado.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Un método para desvulcanizar un caucho vulcanizado, que comprende: hinchar dicho material en un fluido supercrítico mantenido a una presión y temperatura supercríticas, con lo que dicho fluido supercrítico provoca el hinchamiento de dicho material de caucho vulcanizado, y una reducción rápida subsiguiente de la presión del fluido supercrítico, caracterizado porque el tiempo de hinchamiento no es mayor que 50% del tiempo requerido para el hinchamiento en el equilibrio del volumen completo del caucho en dicho fluido supercrítico.
- 2.- Un método según la reivindicación 1, que comprende además añadir un aditivo al fluido supercrítico antes de permitir que dicho caucho vulcanizado se hinche.
- 3.- Un método según la reivindicación 1, en el que el caucho es EPDM.
- 10 4.- Un método según la reivindicación 1, en el que la reducción de presión en dicha reducción rápida de presión del fluido supercrítico es mayor que 5%.

FIG 1/4



FIG 2/4

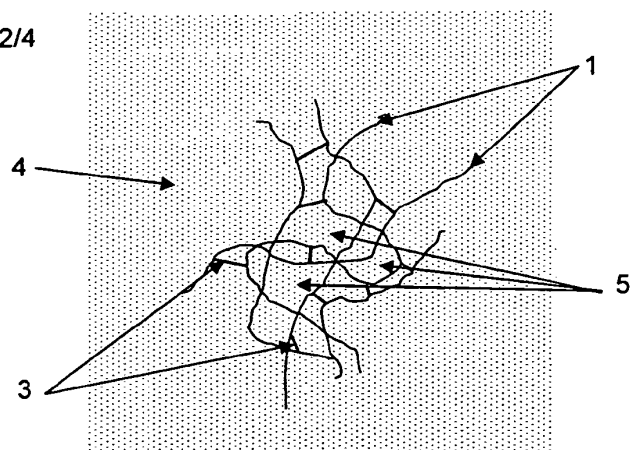


FIG 3/4

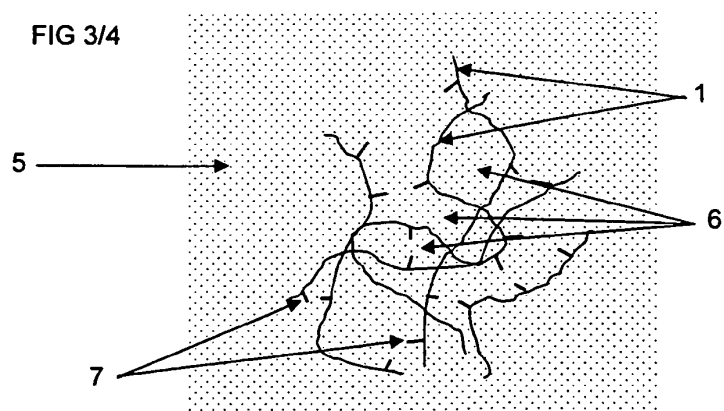


FIG 4/4

